

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/070633 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C10L 1/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02197

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Februar 2002 (28.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 09 845.6 1. März 2001 (01.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÜFFER, Stephan** [DE/DE]; Luitpoldstr. 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **MOCK-KNOBLAUCH, Cordula** [DE/DE]; Prinzregentenstr. 43, 67063 Ludwigshafen (DE). **SCHÜRMANN, Gregor** [DE/DE]; Keplerstr. 17, 68723 Schwetzingen (DE). **LANGE, Arno** [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EMULSIFIERS, ESPECIALLY BASED ON POLYISOBUTYLENAMINES

(54) Bezeichnung: EMULGATOREN, INSBESONDERE AUF BASIS VON POLYISOBUTYLENAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds, especially compounds based on polyisobutylenamines, which are suitable for emulsifiers for water-in-oil emulsions. The invention also relates to a method for the production of said compounds and to the use thereof, mainly as additives for fuels and lubricants. The compounds according to the invention are compounds of general formula (I), wherein R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylene or a C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkenylene optionally substituted with C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl; R<sup>2</sup> represents a linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-alkyl or a C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-alkenyl; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represent H, methyl or ethyl and together do not have more than 2 C atoms; R<sup>5</sup> represents H, M<sup>+</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>, PO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup> and C<sub>(O)R</sub><sup>7</sup>, wherein M<sup>+</sup> represents NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, an alkaline metal ion or 0.5 earth alkaline metal ions; R<sup>7</sup> represents one linear C<sub>2</sub>- to C<sub>10</sub>- hydrocarbon radical substituted with at least one hydrophilic group, and y and z independently represent whole numbers from 0 to 50, wherein R<sup>5</sup> = H if y = 0 and R<sup>6</sup> = H if z = 0.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie deren Verwendung, vor allem als Additive für Kraft- und Schmierstoffe. Erfindungsgemäße Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel I worin R<sup>1</sup> für ein gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl steht, R<sup>2</sup> ein lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkenyl bedeutet, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen, R<sup>5</sup> für H, M<sup>+</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>, PO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>, sowie C(O)R<sup>7</sup> steht, wobei M<sup>+</sup> für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, R<sup>7</sup> ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>- Kohlenwasserstoffrest ist, und y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind, wobei R<sup>5</sup> = H ist, falls y = 0 ist, und R<sup>6</sup> = H ist, falls z = 0 ist.



WO 02/070633 A2

### **Emulgatoren, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylenaminen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst.

10

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung solcher Verbindungen als Additive für Kraftstoffe und Schmierstoffe, sowie als korrosionsinhibierender Zusatz in wäßrigen Flüssigkeiten, sowie Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoff- und Schmierstoff-additiv-Konzentrate und wäßrige Flüssigkeiten enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

15

Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgiereigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.

20

So beschreibt beispielsweise die US-A 4,225,447 Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche als Schmiermittel eingesetzt werden und ein mit einer Polyisobutenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, ein (Erd)Alkalimetallsalz einer mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäure oder ein mit einer Polyisobutenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureamid als Emulgator enthalten.

25

Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl einen Emulgator, nämlich Pfropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol, als auch Tenside enthalten. Als Tenside werden Verbindungen eingesetzt, die aus einem mit einer Polyisobutenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

30

Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von anionischen oberflächenaktiven Substanzen auf der Basis von mit Polyisobutenylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen.

- 5 Die am 25.1.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen 100 03 105.6 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen (Polyisobutenen) als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylene können durch die allgemeine Formel  $R-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$  beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutylen mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl  
10 m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, daß das alkoxylierte Polyisobutylen 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C<sub>4</sub>-Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C<sub>4</sub>-Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.
- 15 Die am 28.7.2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen 100 36 956.1 beschreibt u. a. die Verwendung von Amiden der allgemeinen Formel  $R^1R^2NR^3$  als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei R<sup>3</sup> für einen Acylrest einer Mono- oder Polycarbonsäure steht, und R<sup>1</sup> u. a. von einem Poly-1-Butylen, -2-Butylen oder *iso*-Butylen oder Gemischen davon abgeleitet und R<sup>2</sup> ein Polyalkylenpolyamin- oder  
20 ein Polyalkyleniminrest sein kann.

Reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe sind ebenso wie Emulgatoren bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

- 25 So beschreibt die US 5,858,029 reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe, wobei insbesondere Verbindungen der Formel  $R^1(-O(R^2)-)_aNH(CO)-R^3-OH$  als reibungsvermindernde Additive verwendet werden, worin R<sup>1</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkylrest, R<sup>2</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenrest, a für eine ganze Zahl von 1 bis 12 und R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen oder substituiertes Alkylen oder Cycloalkylen stehen. Zusätzlich  
30 können als Dispergiermittel mit Polyisobutenylgruppen substituierte Succinimide und als Tenside Polyalkylenamine wie Polyisobutylenamine enthalten sein.

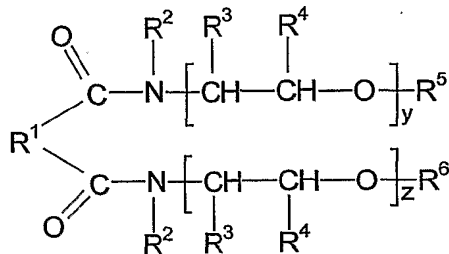
- Die oben genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen weisen hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei  
35 einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer

gleichbleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben: häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen. Vor allem im Bereich der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen werden Emulgatoren benötigt, die relativ stabile Emulsionen erzeugen und zudem eine möglichst vollständige und weitgehend rückstandsfreie Verbrennung des Kraftstoffs ermöglichen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt werden können.

Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel I,



(I)

20

worin R<sup>1</sup> für ein gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl steht,

25 R<sup>2</sup> ein lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkenyl bedeutet,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind, und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen,

- 4 -

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für H,  $M^+$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3^-M^+$ ,  $PO_3H$ ,  $PO_3^-M^+$ , sowie  $C(O)R^7$  stehen,

wobei  $M^+$  für  $NH_4^+$ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht,

$R^7$  ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer  $C_2$ - $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, und

y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind,

wobei  $R^5 = H$  ist, falls y = 0 ist, und  $R^6 = H$  ist, falls z = 0 ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden. Dabei ist von Vorteil, daß häufig geringere Konzentrationen zur Erzeugung von stabilen Emulsionen nötig sind als bei Verwendung herkömmlicher Emulgatoren. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, so lassen sich bei Einwirkung von Ultraschall stabile Vesikel erzeugen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zudem in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Additive in Kraftstoffen und Schmierstoffen, als korrosionsinhibierender Zusatz in wäßrigen Flüssigkeiten sowie als Dispergatoren für Pigmente wie  $TiO_2$ .

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I). Diese Verfahren sind in Figur 1 schematisch dargestellt.

Fig. 1: Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) mit  $R^5 = R^6 = H$ .

Geeignete Reaktionsbedingungen für die Amidierung der Dicarbonsäuren  $HO_2C-R^1-CO_2H$  mit den Aminen  $R^2-NH_2$  (Fig. 1, Reaktionsschritt a1) zu Bisamiden (II) sind dem Fachmann bekannt oder im Rahmen weniger Vorversuche ermittelbar.

Die Dicarbonsäuren und Amine können sowohl in einem organischen Lösungsmittel als auch in Substanz miteinander umgesetzt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Solvesso® 150 der Firma Shell und Isododecan.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Reaktion unter vermindertem Druck, zum Beispiel bei 5 bis 50 mbar, durchgeführt und das entstehende Wasser kontinuierlich während der Reaktion abdestilliert. Eine Reinigung der entstandenen Bisamide (II) – vor weiterer Umsetzung – ist im allgemeinen nicht nötig.

5

Anschließend wird das so erhältliche Bisamid (II) mit Alkylenoxiden (III) mit dem Fachmann bekannten Verfahren zu Alkoholen der allgemeinen Formel I, in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist, umgesetzt (Fig. 1, Reaktionsschritt a2). Diese Umsetzung erfolgt im allgemeinen in Gegenwart eines üblichen basischen Katalysators wie KOH, NaOH, NaOMe, KtBuO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO oder Trägerkatalysatoren wie Zeolithen.

10

In die so erhältlichen erfindungsgemäßen Verbindungen (I), in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist, lassen sich hydrophile Gruppen einführen. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I), in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist, nach Standardverfahren – wie beispielsweise beschrieben in Falbe (Herausgeber), Surfactants in consumer products 1986, Springer Verlag Berlin, S. 54 ff., in der US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 60 160 212 vom 19.10.1999 und der PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP/00/09923 – mit SO<sub>3</sub> zu Schwefelsäureestern ((I) mit  $R^5 = R^6 = SO_3H$ ) sulfatiert, mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> zu Phosphorsäureestern ((I) mit  $R^5 = R^6 = PO_3H$ ) oder mit Verbindungen HO<sub>2</sub>C–R<sup>7</sup> zu Estern ((I) mit  $R^5 = R^6 = C(O)R^7$ ) umgesetzt werden.

20

Durch Zugabe von NH<sub>3</sub> oder geeigneten (Erd)Alkalimetallsalzen wie (Erd)Alkalimetallhydroxiden lassen sich aus den Schwefelsäureestern bzw. Phosphorsäureestern die entsprechenden Sulfate, (I) mit  $R^5 = R^6 = SO_3^-M^+$ , bzw. Phosphate, (I) mit  $R^5 = R^6 = PO_3^-M^+$ , herstellen, wobei M<sup>+</sup> für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht.

25

Alternativ (Fig. 1, Reaktionsschritte b1, b2 und b3) lassen sich Verbindungen (I), in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist, herstellen, indem man zuerst Amine R<sup>2</sup>–NH<sub>2</sub> mit Alkylenoxiden (III) zu Alkoholen der allgemeinen Formel IV umsetzt. Anschließend werden Dicarbonsäuren HO<sub>2</sub>C–R<sup>1</sup>–CO<sub>2</sub>H mit den Alkoholen (IV) umgesetzt, im allgemeinen unter denselben Reaktionsbedingungen, die bei der Reaktion der Dicarbonsäuren HO<sub>2</sub>C–R<sup>1</sup>–CO<sub>2</sub>H mit den Aminen R<sup>2</sup>–NH<sub>2</sub> angelegt werden. Die so erhaltenen Bisamide der allgemeinen Formel V mit  $R^5 = R^6 = H$  können mit Alkylenoxiden III zu Verbindungen (I), in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist, umgesetzt werden. In die Bisamide der allgemeinen Formel V mit  $R^5 = R^6 = H$  können

30

35

auch direkt, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, hydrophile Gruppen eingeführt werden.

Es werden Dicarbonsäuren  $\text{HO}_2\text{C}-\text{R}^1-\text{CO}_2\text{H}$  eingesetzt, in denen  $\text{R}^1$  für ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkenylen steht und gegebenenfalls mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen substituiert ist. Der Begriff "Alkenylen" umfaßt in der vorliegenden Erfindung auch mehrfach ungesättigte bivalente Kohlenwasserstoffreste  $\text{R}^1$ .

Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure, die gegebenenfalls in beliebiger Position  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppen tragen können. Der Einsatz unsubstituierter Dicarbonsäuren ist bevorzugt. Von diesen werden vorzugsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure oder Suberinsäure, besonders bevorzugt Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure eingesetzt.

Im allgemeinen sind Amine  $\text{R}^2-\text{NH}_2$ , in denen  $\text{R}^2$  für ein lineares oder verzweigtes  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkyl oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkenyl steht, zur Herstellung von Verbindungen (I), in denen  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$  ist, geeignet. "Alkenyl" umfaßt dabei auch mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste  $\text{R}^2$ .

Bevorzugt werden Amine  $\text{R}^2-\text{NH}_2$  eingesetzt, in denen  $\text{R}^2$  für ein  $\text{C}_{22}$ - $\text{C}_{350}$ -Polyisobutenyl steht.

Polyisobutylenamine  $\text{R}^2-\text{NH}_2$  mit  $\text{R}^2 = \text{C}_{22}$ - $\text{C}_{350}$ -Polyisobutenyl werden aus den entsprechenden Polyisobutylenen nach Standardverfahren, wie sie beispielsweise in DE-A 196 20 262, EP-A 0 244 616 und WO-A 97/03946 beschrieben sind, hergestellt. Der Aminogruppen-Anteil läßt sich durch Titration mit  $\text{HCl}$  bestimmen und anschließend in  $\text{mg KOH}$  pro  $\text{g}$  Substanz umrechnen. Der Anteil an Aminogruppen pro Gewichtseinheit Substanz ist dann die Aminzahl. Im allgemeinen werden zur Herstellung der Polyisobutylenamine Polyisobutylene eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 5000, bevorzugt von 500 bis 2300, besonders bevorzugt von 500 bis 1000, haben.

Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen

Anteil an Vinylidengruppen von  $\geq 70$  Mol-%, bevorzugt einen Anteil an Vinylidengruppen von  $\geq 80$  Mol-%, besonders bevorzugt einen Anteil an Vinylidengruppen von  $\geq 85$  Mol-%.

Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylenen eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Beispiele für Polyisobutylenen mit einer einheitlichen Polymergerüststruktur sind solche Polyisobutylenen, die zu mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind.

Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur können weiterhin eine Polydispersität von  $\leq 2,5$ , bevorzugt von  $\leq 2,0$ , aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten  $M_w/M_n$  aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  und zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_n$ . Die Polydispersität ist ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers.

Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG erhältlich, wie Glissopal® 1000 mit einem  $M_n$  von 1000, Glissopal® V 33 mit einem  $M_n$  von 550 und Glissopal® 2300 mit einem  $M_n$  von 2300.

Beispiele für kommerziell erhältliche Polyisobutylenamine sind die unter der Handelsbezeichnung Kerocom® PIBA von der BASF AG erhältlichen Verbindungen.

Beispiele für geeignete Alkylenoxide (III) sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butylenoxid und 2-Butylenoxid. Bevorzugt werden Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet.

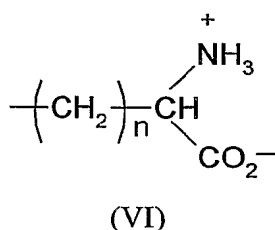
Für  $R^7\text{-CO}_2\text{H}$  werden Verbindungen eingesetzt, in denen  $R^7$  ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist. Von dem Begriff " $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest" sind  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenyl und  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Alkylaryl umfaßt. Der Begriff "hydrophile Gruppen" umfaßt auch positiv oder negativ geladene Gruppen, der Begriff "Alkenyl" sowohl einfach als auch mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste. Beispiele für hydrophile Gruppen sind  $\text{-NH}_2$ ,  $\text{-NH}_3^+$ ,  $\text{-NR}_3^+$  mit  $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{-CO}_2^-$ ,  $\text{-OPO}_3\text{H}$ , und  $\text{-OPO}_3^-$ . Bevorzugt werden für  $R^7\text{-CO}_2\text{H}$



- 8 -

Verbindungen eingesetzt, wobei  $R^7$  der allgemeinen Formel VI mit  $n = 1$  bis 4 entspricht.  $R^7$ -CO<sub>2</sub>H entspricht beispielsweise Aminosäuren mit mindestens einer zusätzlichen Carboxylgruppe im Molekül. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Asparaginsäure ( $n = 1$ ) und Glutaminsäure ( $n = 2$ ).

5



Neben L-Aminosäuren können auch die entsprechenden D-Aminosäuren oder Mischungen wie die Racemate der D- und L-Aminosäuren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) lassen sich als Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen verwenden. Diese Verwendung ist auch Gegenstand der Erfindung. Gegebenenfalls ist eine Aufreinigung dieser Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte notwendig, beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich.

Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen enthalten im allgemeinen 95 bis 60 Gew.-% Öl, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Verbindung der allgemeinen Formel I.

Für Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von einem pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Öl oder Fett gebildet wird, werden erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt. Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen  $R^5 = R^6 = H$  ist. Derartige Wasser-in-Öl-Emulsionen werden beispielsweise im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich verwendet.

Beispiele für pflanzliche, tierische oder synthetische Öle oder Fette sind Triglyceride und Glykolester (Ester der Glykolsäure) der Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

Verbindungen der allgemeinen Formel I werden auch in Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von einem Kraftstoff, leichtem oder schwerem Heizöl

gebildet wird. Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen  $R^5, R^6 \neq H$  ist, besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in denen  $R^5 = R^6 = SO_3H, SO_3^-M^+$  oder  $C(O)R^7$  ist. Es können alle gängigen Kraftstoffarten eingesetzt werden, beispielsweise Dieselmotorkraftstoff, Ottomotorkraftstoff und Kerosin. Bevorzugt wird Dieselmotorkraftstoff verwendet.

Erfindungsgemäße Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen können auch einen oder mehrere  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole und/oder Monoethylenglykol, insbesondere Monoethylenglykol, enthalten. Die verwendete Menge an  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol und/oder Monoethylenglykol liegt bei Werten von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von einem oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen und/oder Monoethylenglykol kann beispielsweise der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden.

Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität sowie einen guten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und  $NO_x$  signifikant vermindert wird. Es läßt sich eine weitgehend vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungsapparates, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen.

Die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate,  $C_{13}$ -Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie die Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid wie die Pluronic®-Typen der BASF AG. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat,  $C_{13}$ -Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet.

Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren verwendet.

Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Emulgator, also erfindungsgemäßem Emulgator plus weiterem Emulgator, die für den  
5 erfindungsgemäßen Emulgator alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen wird der ausgewählte erfindungsgemäße Emulgator mit dem Öl, dem Wasser und den weiteren, optional  
10 verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der Deutschen Anmeldung, Aktenzeichen: 198 56 604 der BASF AG vom 08.12.1998 offenbart wird. Wasser-in-Öl-  
15 Emulsionen für den Kosmetikbereich lassen sich ebenso herstellen wie Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) weisen neben ihren oberflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch eine schmierfähigkeitsverbessernde und korrosionsinhi-  
20 bierende Wirkung auf. Zudem verbessern sie das Verschleißschutzverhalten von Flüssigkeiten. Daher werden die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) als Additive für Schmierstoffe, Kraftstoffe und wäßrige Flüssigkeiten wie Kühlerflüssigkeiten oder Bohr- und Schneidflüssigkeiten verwendet. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Den Kraftstoffen und Schmierstoffen können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) direkt – zusammen mit anderen Komponenten – zugegeben werden. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) zuerst mit anderen Komponenten zu Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentraten vermischt werden. Diese erfindungsgemäßen Kraftstoff-  
30 bzw. Schmierstoffadditivkonzentrate können unverdünnt oder verdünnt mit einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Trägerölen den Kraftstoffen oder Schmierstoffen zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe in verdünnter Form.

Die Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate,  
35 sowie wäßrige Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen

Formel I enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sollen im folgenden näher erläutert werden.

5 Erfindungsgemäße Kraftstoffe enthalten im allgemeinen – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 2000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge.

10 Erfindungsgemäße Schmierstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 95 und 99,5 Gew.-%, eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffes und zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Verbindung (I), bezogen auf die Gesamtmenge.

15 Erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

20 Übliche Komponenten für Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditiv-Konzentrate sind beispielsweise Additive mit Detergenswirkung, wie sie in der Deutschen Anmeldung der BASF AG, Aktenzeichen 100 36 956.1, vom 28.7.2000 (Seite 14 ff.), in der Deutschen Anmeldung der BASF AG, Aktenzeichen 100 03 105.6, vom 25.1.2000 und in der PCT-Anmeldung der BASF AG mit dem Aktenzeichen PCT/EP/01/00496 beschrieben sind. Die dort genannten Additive und weitere dort beschriebene Kraftstoffadditive mit polaren  
25 Gruppierungen sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Kraftstoffadditiv-Konzentraten können auch Kraftstoffadditive enthalten sein, wie sie beispielsweise beschrieben sind in den  
30 europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810, 0 568 873, den deutschen Patentanmeldungen DE-A 39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 0 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270, 196 14 349, sowie der WO-A 96/03479.

Weitere übliche Komponenten sind beispielsweise weitere korrosionsinhibierende Zusätze, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatikmittel, metallorganische Verbindungen, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Cetanzahl-Verbesserer, Flow-Improver, Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal. Die Biozide werden üblicherweise in einer  
5 Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

Beispiele für weitere korrosionsinhibierende Zusätze sind solche auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von  
10 heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz.

Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.  
15

Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl.

Beispiele für Cetanzahl-Verbesserer sind organische C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Nitrate wie 2-Ethylhexylnitrat, sowie anorganische Cetanzahl-Verbesserer für die wäßrige Phase wie Ammoniumnitrat.  
20 Bevorzugt werden 2-Ethylhexylnitrat und Ammoniumnitrat eingesetzt. Die Cetanzahl-Verbesserer werden üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Kraftstoff- und Schmierstoff-additivkonzentrate kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha, Isododecan, Mihagol, die Kraft- und Schmierstoffe selbst sowie Trägeröle  
25 in Betracht.

Trägeröle, die ebenfalls zur Verdünnung der Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate dienen, sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 100 bis 500", sowie synthetische Trägeröle auf Basis von Polyolefinen, (Poly)estern, (Alkylphenol-gestarteten) Polyethern, (aliphatischen) (Alkylphenol-gestarteten) Polyetheraminen, und Trägeröle auf  
30 Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind solche auf Basis von Polyolefinen, bevorzugt auf Basis von  
35

Polyisobutylen sowie von Poly- $\alpha$ -olefinen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1800. Auch Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polybutenoxide und deren Mischungen sind geeignete Trägeröle. Weitere geeignete Trägeröle und Trägerölgemische sind beispielsweise beschrieben in den Druckschriften DE-A 38 38 918, DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, US 4,877,416 und EP-A 0 452 328.

Erfindungsgemäße wäßrige Flüssigkeiten enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen korrosionsinhibierenden Zusätzen, im allgemeinen in einem Anteil von etwa 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtmenge.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

## **Ausführungsbeispiele**

### **Beispiel 1: Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I**

Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1. Als Polyisobutylenamin wurde Kerocom® PIBA der BASF AG eingesetzt.

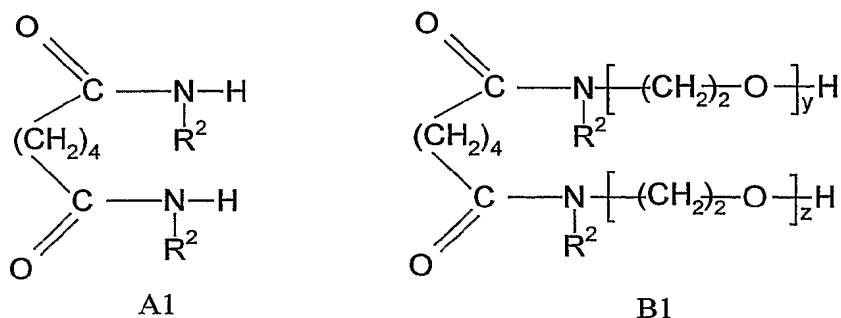
#### Synthese der Verbindungen A1, A2, A3, und A4

750 g Polyisobutylenamin ( $M_n = 1000$ , Aminzahl = 36) wurden mit 28 g Adipinsäure versetzt und 3 Stunden bei 200°C unter Vakuum erhitzt. Nachdem kein Wasser mehr abdestillierte, wurde das so erhaltene Produkt A1 abgekühlt und abgefüllt.

A4 wurde analog durch Umsetzung von Polyisobutylenamin ( $M_n = 550$ , Aminzahl = 36) mit Adipinsäure hergestellt.

Die Umsetzung von Polyisobutylenamin ( $M = 1000$ , Aminzahl = 36) mit den homologen Dicarbonsäuren Bernsteinsäure (Produkt A3) und Glutarsäure (Produkt A2) erfolgte analog.

- 14 -

(mit R<sup>2</sup>= Polyisobutylenyl)Synthese der Verbindung B1

5

282 g (ca. 130 mmol) Verbindung A1 und 3,95 g (35,2 mmol) K<sup>t</sup>BuO wurden zusammengegeben und bei 100°C und 3 mbar flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem 2 l - Metallreaktor vorgelegt und anschließend dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff inertisiert. Der

10 Reaktorinhalt wurde auf 120°C erhitzt und anschließend innerhalb von 60 min 114 g (2,59 mol) Ethylenoxid zudosiert, bis ein Druck von 5 bar erreicht war. Es wurde bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Reaktors wurde Verbindung B1 mit einem Polyethylenglykolanteil von 5,2 % erhalten.

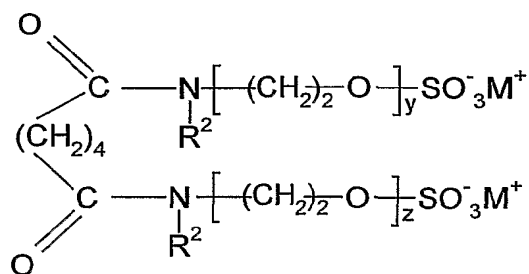
15

Synthese der Verbindungen C1, C2, C3

Die Verbindungen B1, B2 und B3 wurden in einem kontinuierlichen Verfahren mit einer SO<sub>3</sub>-Luft-Mischung mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 7 Vol.-% sulfatiert. Die Reaktion wurde

20 bei 65°C in einem vertikalen Fallfilmreaktor mit einer Länge von 95 cm und einem inneren Durchmesser von 5 cm durchgeführt. Etwa 400g/h der Verbindungen B1, B2 oder B3 wurden als 80 Gew.-%ige Lösung in einem geeigneten Kohlenwasserstoff wie Isododecan, Heptan oder Mihagol von oben in den Reaktor dosiert. Die dem Fallfilmreaktor zugeführte Menge der SO<sub>3</sub>-Luft-Mischung wurde über die Säurezahl des sulfatierten Produktes

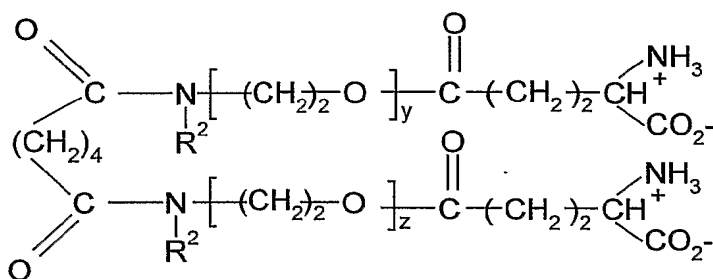
25 geregelt. Die Säurezahl ist ein Maß für den Anteil der Säuregruppen, sie wird durch Titration mit KOH bestimmt und in mg KOH pro g Substanz angegeben. Die Säurezahlen betrugen bei C1 22, bei C2 26 und bei C3 41. Die Neutralisierung der Produkte erfolgte bei 25°C diskontinuierlich mit 25 Gew.-%iger wäßriger NaOH-Lösung.



C1

Synthese von D1

- 5 500 g der Verbindung B1 wurden in 500 ml Mithagol gelöst, mit 48 g L-Glutaminsäure versetzt und bei 160°C bis 180°C 90 Minuten unter Vakuum erhitzt.



D1

10

Synthese von D2

Analog zur Synthese von D1 erfolgte die Umsetzung der Verbindung B1 mit 45 g L-Asparaginsäure zu Produkt D2.

15

20



Tabelle 1. Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Ansatz	M <sub>n</sub> von R <sup>2</sup> -NH <sub>2</sub>	R <sup>1</sup>	y + z (R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H; Ethylen- oxid)	R <sup>7</sup> -CO <sub>2</sub> H (Aminosäure)	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>
A1	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-	-	H
A2	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	H
A3	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	H
A4	550	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-	-	H
B1	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	15	-	H
B2	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	-	H
B3	550	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	10	-	H
C1	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	15	-	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
C2	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10	-	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
C3	550	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	10	-	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
D1	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	15	L-Glutaminsäure	C(O)R <sup>7</sup>
D2	1000	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	15	L-Asparagin- säure	C(O)R <sup>7</sup>
D3	550	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	10	L-Glutaminsäure	C(O)R <sup>7</sup>

## 5 Beispiel 2: Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

Es wurde jeweils eine 1 Gew.-%ige Lösung eines Emulgatorgemisches in Dieselmotorkraftstoff hergestellt, das sich zu 6 Teilen aus einer erfindungsgemäßen Verbindung (C1, C2, C3, D1, D2, oder D3), zu 2 Teilen aus einem C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxylat (Lutensol® TO 7 der BASF-AG) und zu 2 Teilen aus einem Alkylphenolethoxylat (Emulan® OP 25) zusammensetzt. Mit einem Ultra-Turrax® (Jahnke und Kunkel Laborgerät T25) wurden 500 g dieser Mischung mit 100 ml Wasser 15 Minuten lang mit einer Umdrehungszahl von 24000/min gerührt.

Zum Vergleich wurden anstelle der erfindungsgemäßen Verbindungen 6 Teile Sorbitanmonooleat (S-MAZ 80 der BASF-AG) verwendet.

Tabelle 2

Ansatz	Emulgator	Menge an Emulgator im Gemisch	Zeit bis zum Beginn der Phasenseparation	Korrosionsschutz
1	C1	1%	26 d	+0
2	C2	1%	28 d	+0
3	C3	1%	30 d	+0
4	D1	1%	> 30 d	++
5	D2	1%	> 30 d	++
6	D3	1%	29 d	++
Vgl. 1	S-MAZ 80	1%	6 h	-0
Vgl. 2	S-MAZ 80	2%	19 d	-0

- 5 Den Ergebnissen der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen der erfindungsgemäßen Verbindungen nach 30-tägiger Lagerung kaum Anzeichen einer Phasenseparation aufweisen, während in dem Vergleichsbeispiel bereits nach 6 Stunden Phasenseparation beobachtet wurde. Selbst wenn die Konzentration des Emulgators von 1 auf 2 % – bezogen auf den Dieselmotorkraftstoff – erhöht wurde, wurde nach  
10 19 Tagen Phasenseparation beobachtet (Vgl.-Beispiel 2).

### Beispiel 3: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosionsinhibierende Zusätze

15

Ein 20 x 40 mm großes Eisenblech wird mit 40 µm Glasperlen gestrahlt und anschließend - in Anlehnung an ASTM D-665 - in die unter Beispiel 1 hergestellten Emulsionen getaucht und bei 40 ± 1°C für 24 Stunden gelagert. Nach 24 Stunden wird das Eisenblech auf Rostbildung hin untersucht. Hierbei bedeuten:

20

- ++ keine Rostbildung;
- +0 geringfügiger Rostansatz;
- 0 Rostbildung auf mehr als 25% der Fläche des Testblechs;
- Rostbildung auf mehr als 50% des Testblechs.

25

Wie den Ergebnissen der Tabelle 2 zu entnehmen ist, konnte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosionsinhibierende Zusätze nur geringfügiger Rostansatz beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, trat bei Verwendung von Sorbitanmonooleat (Vergleichsbeispiel 1 und 2) auf mehr als 25 % der Fläche des Testblechs Rostbildung auf.

#### Beispiel 4: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Kraftstoffen und deren Verschleißschutz-Verhalten

In einem unadditivierten Diesel-Kraftstoff (Miro, Karlsruhe) wurden jeweils einzeln die erfindungsgemäßen Verbindungen B3, C1, D1 und D2 gelöst. Die Konzentration an Additiv im Dieselkraftstoff betrug 75 ppm. Die Beurteilung des Verschleißschutzverhaltens erfolgte per HFRR-Test (High Frequency Roller Rig Test), der gemäß ISO 12156-1 durchgeführt wurde. Die Länge der entstehenden Riefen wurde vermessen und als Maß für den Verschleiß herangezogen. Je kürzer die Riefen waren, desto besser war der Verschleißschutz des zugefügten Additivs.

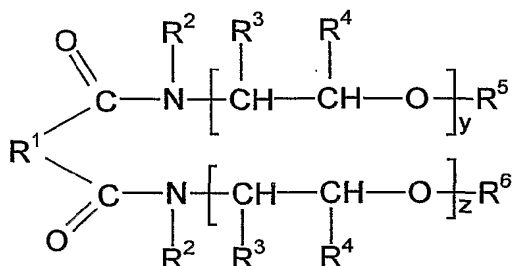
Tabelle 3

Additiv	Länge der Riefen [ $\mu\text{m}$ ]
unadditiviert	595
Verbindung B3	440
Verbindung C1	370
Verbindung D1	365
Verbindung D2	390
C <sub>16</sub> - bis C <sub>22</sub> -Carbonsäuregemisch (PC30® der Firma Elf)	420

Zum Vergleich wurde die Riefenbildung bei Verwendung von unadditiviertem Diesel-Kraftstoff und bei Verwendung von mit C<sub>16</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuregemisch additiviertem Diesel-Kraftstoff beobachtet.

**Patentansprüche**

## 5 1. Verbindung der allgemeinen Formel I



(I)

10 worin R<sup>1</sup> für ein gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylen, vorzugsweise für ein unsubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, steht,

R<sup>2</sup> ein lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>350</sub>-Alkenyl, vorzugsweise ein C<sub>22</sub>-C<sub>350</sub>-Polyisobutenyl, bedeutet,

15

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome aufweisen,

20

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für H, M<sup>+</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, PO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, sowie C(O)R<sup>7</sup> stehen,

wobei M<sup>+</sup> für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht,

25

R<sup>7</sup> ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest ist, und

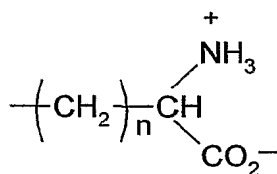
y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 50 sind,

- 20 -

wobei  $R^5 = H$  ist, falls  $y = 0$  ist, und  $R^6 = H$  ist, falls  $z = 0$  ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  ein Polyisobutenyl mit einer zahlenmittleren Molmasse von 300 bis 5000, bevorzugt von 500 bis 2300, besonders bevorzugt von 500 bis 1000, ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 mit  $R^5 = R^6 = C(O)R^7$ , dadurch gekennzeichnet, dass  $R^7$  der allgemeinen Formel VI

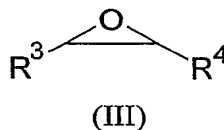


(VI)

entspricht, in der  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3

durch Umsetzung von Dicarbonsäuren  $\text{HO}_2\text{C}-R^1-\text{CO}_2\text{H}$  mit Aminen  $R^2-\text{NH}_2$  und Alkylenoxiden der allgemeinen Formel III in geeigneter Reihenfolge,

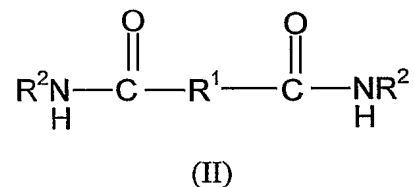


sowie gegebenenfalls durch Umsetzung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung mit  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder mit Verbindungen  $R^7\text{C(O)OH}$

und gegebenenfalls anschließend mit  $\text{NH}_3$  oder (Erd)Alkalimetallsalzen.

- 21 -

## 5. Verbindung der allgemeinen Formel II



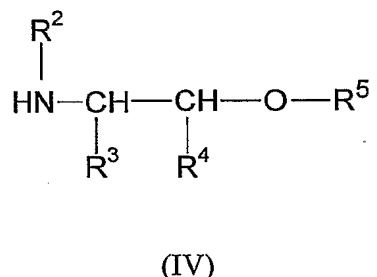
5

wobei  $\text{R}^1$  für ein – gegebenenfalls mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl substituiertes –  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkenylen steht, und

$\text{R}^2$  ein lineares oder verzweigtes  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkyl oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet.

10

## 6. Verbindung der allgemeinen Formel IV



15

wobei  $\text{R}^2$  ein lineares oder verzweigtes  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkyl oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet,

20

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome enthalten, und

$\text{R}^5$  für H,  $\text{M}^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3^-\text{M}^+$ , sowie  $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$  steht,

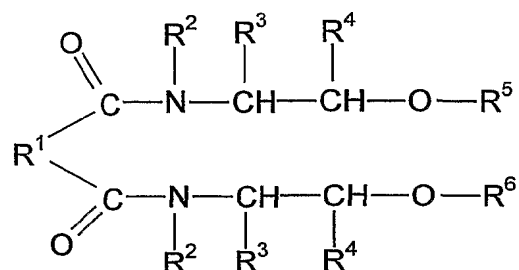
25

wobei  $\text{M}^+$  für  $\text{NH}_4^+$ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, und

$\text{R}^7$  ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist.

30

## 7. Verbindung der allgemeinen Formel V



(V)

- 5        worin  $\text{R}^1$  für ein gegebenenfalls mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkenylen steht,
- $\text{R}^2$  ein lineares oder verzweigtes  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkyl oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{350}$ -Alkenyl bedeutet,
- 10         $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl sind und zusammen nicht mehr als 2 C-Atome enthalten, und
- $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander für H,  $\text{M}^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3^-\text{M}^+$ , sowie  $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$  stehen,
- 15        wobei  $\text{M}^+$  für  $\text{NH}_4^+$ , ein Alkalimetallion oder 0,5 Erdalkalimetallionen steht, und
- $\text{R}^7$  ein mit mindestens einer hydrophilen Gruppe substituierter linearer  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest ist.
- 20        8. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$  ist, als Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei das Öl ein pflanzliches, tierisches oder synthetisches Öl oder Fett ist.
- 25        9. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der  $\text{R}^5, \text{R}^6 \neq \text{H}$  ist, als Emulgator eines Kraftstoffs bei der Herstellung von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

10. Wasser-in-Kraftstoff-Emulsion resultierend aus der Verwendung nach Anspruch 9 und enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff, vorzugsweise Dieseldieselkraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, vorzugsweise einer Verbindung in der  $R^5, R^6 \neq H$  ist, als Emulgator.
11. Emulsion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass neben der erfindungsgemäßen Verbindung ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat,  $C_{13}$ -Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, vorhanden sind.
12. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.
13. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als oberflächenaktive Substanz, Verschleißschutzadditiv, schmierfähigkeitsverbessernder oder korrosionsinhibierender Zusatz in Kraftstoffen, Schmierstoffen, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentraten oder als korrosionsinhibierender Zusatz in wäßrigen Flüssigkeiten.
14. Kraftstoff, Schmierstoff, Kraftstoffadditiv-Konzentrat, Schmierstoffadditiv-Konzentrat oder wäßrige Flüssigkeit, resultierend aus der Verwendung nach Anspruch 13 und enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.



1/1

**Figur 1**